I. Über die Konstitution der Acyl-anthranile und des Anthranils.

II. Zur Kenntnis des Oxindols.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

vorgelegt von

Hermann Heine

aus **Hamburg.**

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1916

Angenommen von der III. Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Paal und **Hantzsch.**

Leipzig, den 7. März 1916.

Der Prokanzellar

G. Herglotz.

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545814_0109

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. C. Paal,

erlaube ich mir an dieser Stelle für das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zu besonderem Dank bin ich

Herrn Professor Dr. G. Heller

verpflichtet, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mich dabei durch seine Ratschläge in liebenswürdigster Weise unterstützte.

Seite

Darstellung von o-Hydrazobenzoesäure 48
Kondensation dieser Säure mit Essigsäureanhydrid; Bisanthranil 49
Bisanthranil aus o-Azoxybenzaldehyd 51
3-Keto-2-phenyl-1.3-dihydroindazol 52
Benzolsulfonanthranoylanthranil und Dibenzolsulfodianthranilid 55

II. Zur Kenntnis des Oxindols.

A. Theoretischer Teil.
Vergleich zwischen α- und β-Derivaten des Isatins und ähnlicher Substanzen 61
Salzbildung beim Oxindol 62
Wahrscheinlichste Formel des Oxindolnatriums 64

B. Experimenteller Teil.
Darstellung von Oxindol 65
Oxindolnatrium 65
Benzoylierung des Oxindolnatriums; Tribenzoyloxindol . . . 66
o-Azoxyphenylessigsäure 67

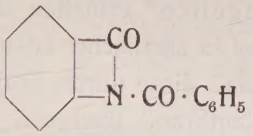
Zusammenfassung 69

I. Über die Konstitution der Acyl-anthranile und des Anthranils.

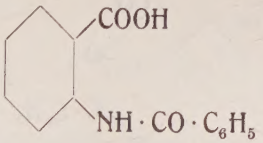
A. Theoretischer Teil.

Konstitution der Acyl-anthranile.

Bezüglich der Konstitution der Acyl-anthranile gehen die Ansichten bisher noch auseinander. Friedländer und Wleügel[1] beobachteten, daß Anthranil mit Benzoylchlorid beim Erwärmen reagiert, und sie erteilten dem erhaltenen Benzoylanthranil die Formel:



Durch Erwärmen mit verdünnten Alkalien oder Umkristallisieren aus wasserhaltigem Alkohol nimmt die Substanz leicht Wasser auf unter Bildung von Benzoylanthranilsäure:



Die Bildung des Benzoylanthranils wird aber erst durch Erhitzen von Anthranil mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 145—150° quantitativ[2]. Dies erscheint nicht auffallend, da gleichzeitig gezeigt werden konnte, daß in ähnlicher Weise Isatin und Indigo nur schwer acylierbar sind.

---

[1] Berl. Ber. **16**, 2229 (1883).

[2] G. Heller, Berl. Ber. **36**, 2766 (1903).

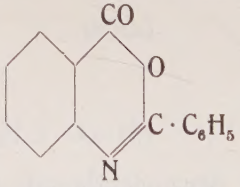
Beim Benzoylieren von Anthranil in Pyridinlösung wird bei niedriger Temperatur nur 10% der angewandten Base an Benzoylanthranil erhalten[1], beim Erhitzen auf dem Wasserbade dagegen 75%[2].

G. Heller und G. Fiesselmann zeigten ferner, daß dieselbe Acylverbindung auch entsteht, wenn man Anthranilsäure in Pyridinlösung benzoyliert[3]; nebenbei bildet sich immer Benzoylanthranilsäure in ungefähr gleicher Menge, und ein geringer Wassergehalt des Pyridins, so daß es nicht mehr zur Abscheidung von salzsaurem Pyridin kommt, ändert nicht viel an dem Mengenverhältnis der beiden Reaktionsprodukte.

Die ringschließende Wirkung ist demnach auf die sogenannte „Reaktionsschwingung" zurückzuführen, deren Existenz auch in anderen Fällen dargelegt und begründet wurde[4].

Angeli und Angelico[5] erhielten durch Oxydation von β-Nitroso-phenyl-indol in alkalischer Lösung Benzoylanthranilsäure[6] und fanden, daß diese durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Benzoylanthranil übergeht, was auch durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bewerkstelligt werden kann[3].

Sie gaben dem Anhydrid das Symbol:



[1] G. Heller, J. pr. Chem. (2) **77**, 153, 167 (1908).

[2] Berl. Ber. **36**, 2766 (1903).

[3] Ann. Chem. **324**, 134 (1902).

[4] Ann. Chem. **332**, 286 (1904); Z. angew. Chem. **20**, 1693 (1907); Berl. Ber. **39**, 2342 (1906).

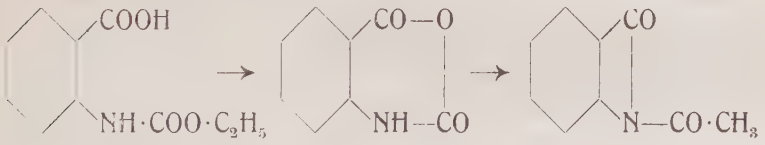
[5] Gaz. chim. **30**, II, 268; Chem. Centr. **1900**, II, 1080.

[6] Durch Oxydation ist die Säure noch aus verschiedenen anderen heterocyklischen Verbindungen erhalten worden.

(die sogenannte Metoxazon-Form, nach Richter Phenyl-3-oxo-1-(benzoxazin-2.4), welches von einer tautomeren Formel der Benzoylanthranilsäure herzuleiten wäre, ohne aber einen experimentellen Beweis beizufügen.

Ein solcher ist auch nicht in der von E. von Meyer[1] gefundenen Darstellungsweise des Benzoylanthranils durch Erhitzen von Isatosäure mit Benzoylchlorid zu erblicken und nicht in der von Anschütz, Schmidt und Greiffenberg[2] gegebenen Darstellung durch Destillation des Einwirkungsproduktes von Benzoylchlorid auf Anthranilsäure unter vermindertem Druck, ebensowenig in der Bildung aus Anthranilsäure und Benzanilidimidchlorid nach O. Mumm und Hesse[3].

Acet-anthranil ist zuerst von Bredt und Hof[4] erhalten worden und zwar durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den sauren Carboxy-anthranilsäure-äthylester unter Rückfluß. Die Reaktion ist analog der Bildungsweise des Benzoylanthranils nach E. von Meyer, da bei Anwendung von Acetylchlorid und Wasserbadtemperatur Isatosäure als Zwischenprodukt entsteht:



Ferner ist Acetanthranil durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Anthranil in der Hitze, sowie auch auf Acetanthranilsäure von Anschütz und Schmidt[5] dargestellt

[1] J pr. Chem. (2) **30**, 486 (1884); **33**, 19 (1886).

[2] Berl. Ber. **35**, 3483 (1902).

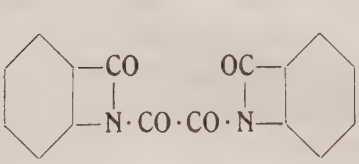
[3] Berl. Ber. **43**, 2505 (1910); vergl. dagegen Berl. Ber. **43**, 3365 (1910); J. pr. Chem. 2, **80**, 330 (1909).

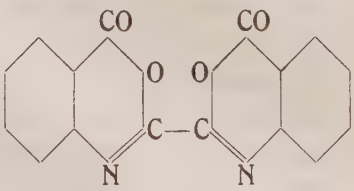
[4] Berl. Ber. **33**, 29 (1900).

[5] Berl. Ber. **35**, 3473 (1902).

worden; Bogert, Gortner und Amend[1] haben kürzlich letztere Methode etwas vereinfacht.

Durch Erhitzen von Oxalyl-bis-anthranilsäure mit Essigsäureanhydrid ist von Bogert und Gortner[2] Oxalyl-bis-anthranil erhalten worden, dem je nach der einen oder anderen Konstitutionsauffassung die folgenden Symbole zukommen:





Ganz rein erhält man diese Substanz durch Erhitzen von Oxalyl-bis-anthranilsäure mit einem großen Überschuß von Essigsäureanhydrid.

Nach derselben Methode läßt sich auch das noch unbekannte Malonyl-bis-anthranil erhalten. Die dazu nötige Malonyl-bis-anthranilsäure ist von v. Pollack[3] beschrieben, aber nicht rein erhalten worden. Die nach seiner Vorschrift dargestellte Säure enthält in der Regel nur wenig der gesuchten Substanz, die aber durch Natriumacetat leicht abgetrennt werden kann. Bequemer erhält man die reine Verbindung durch Einwirkung von Malonylchlorid auf eine ätherische Anthranilsäurelösung; analog läßt sich Oxalylanthranilsäure darstellen.

Oxalyl-bis-anthranil wird auch direkt aus Oxalylchlorid und Anthranilsäure in Pyridinlösung erhalten; bei Anwendung von Malonylchlorid unter diesen Bedingungen entsteht dagegen ein Farbstoff.

---

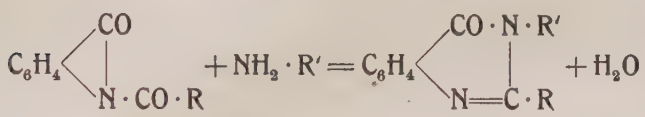
[1] J. Am. Chem. Soc. **33**, 951 (1911).

[2] J. Am. Chem. Soc. **32**, 122 (1910). Dort finden sich auch Oxalyl-mono-anthranile beschrieben.

[3] Wien. Monatsh. **26**, 327 (1905).

Als einzige charakteristische Reaktion der Acyl-anthranile ist die Bildung von Chinazolonen bei der Einwirkung von Basen zu erwähnen, welche von Bogert[1] und seinen Schülern an zahlreichen Beispielen studiert worden ist.

Die Reaktion erfolgt nach dem Schema:



In dieser Weise wird die Umsetzung sowohl von Bogert als auch von Anschütz[2] interpretiert.

Letzterer hat mit Schmidt und Greiffenberg den Mechanismus der Reaktion untersucht und findet, daß bei der Einwirkung von Ammoniak auf Acetanthranil Acetyl-o-amino-benzamid entsteht, welches bei Behandlung mit Alkali in das Chinazolin übergeht:

Infolgedessen erhält man durch Wechselwirkung von Anilin oder Phenylhydrazin in der Hitze auf Acetanthranil direkt die entsprechenden Chinazolone.

Bei der Einwirkung dieser Basen auf Benzoylanthranil bleibt dagegen die Reaktion auch in der Hitze bei den primären Aufspaltungsprodukten stehen.

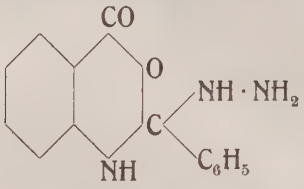
Es könnte hier der Einwand gemacht werden, daß die Metoxazin-Form Lacton-Charakter besitzt und demnach auch für diese Formel die Umsetzung Geltung haben dürfte.

---

[1] J. Am. Chem. Soc. **27**, 649 (1905) und weitere Arbeiten.

[2] Berl. Ber. **35**, 3480 (1912). Dort wird die ältere Bezeichnung „Miazine" gebraucht.

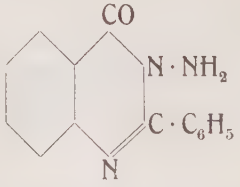
Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß Benzoylanthranil in alkoholischer Lösung Hydrazin bei Zimmertemperatur addiert und eine gut kristallisierte Substanz bildet, die kein Säurehydrazid ist, sondern die Formel:



besitzen muß, die als 3-Phenyl-3-hydrazino-3.4-dihydrobenzoxazon zu bezeichnen wäre.

Dies ergibt sich daraus, daß die Substanz Lacton-Charakter besitzt und sich durch vorsichtiges Behandeln mit Alkali zu einer Oxysäure aufspalten läßt, welche nur in alkalischer Lösung beständig ist und beim Ansäuern mit Essigsäure das Lacton zurückbildet. Sie gleicht darin dem Phtalophenon, welches, wenngleich schwerer, Wasser aufnimmt und beim Ansäuern Phtalophenon zurückbildet. Dies geschieht auch bei beiden Verbindungen allmählich durch längeres Einleiten von Kohlendioxyd in die alkalische Lösung.

Beim Erhitzen mit Alkali oder Essigsäure geht das Hydrazin-Additionsprodukt in ein Chinazolon, nämlich 2-Phenyl-3-amino-4-chinazolon über:



Die analoge Verbindung, das 2-Methyl-3-amino-4-chinazolon (nach Richter 3-Amino-4-keto-2-methyl-3.4-

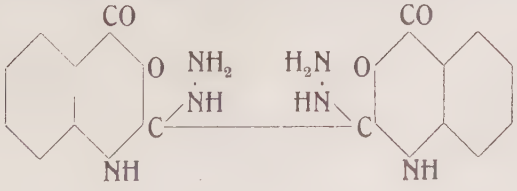
dihydro-1.3-benzdiazin) ist von Bogert und Gortner[1] aus Acetanthranil und Hydrazinhydrat in der Hitze erhalten worden. Beim Zusammengeben der Reagentien in der Kälte läßt sich auch hier das primäre Produkt fassen.

Unter Berücksichtigung der Arbeit von Anschütz sollte man erwarten, daß die Einwirkungsprodukte von Hydrazin auf die Acylanthranile Säurehydrazide wären; aber die Reaktion erfolgt anscheinend leichter, da das Molekül dem reaktionsfähigen Hydrazin einen neuen Angriffspunkt bietet. Auch zeigen die Substanzen, wie dargetan, einen anderen Charakter, als man bei den Hydraziden findet.

Versuche, das Säurehydrazid der Benzoylanthranilsäure darzustellen, mißlangen, sowohl vom Ester wie vom Amid aus; beide traten nicht in Reaktion. Auch war es nicht möglich, das Chlorid der Säure zu gewinnen, da beim Erhitzen mit Thionylchlorid sich im wesentlichen Benzoylanthranil bildete.

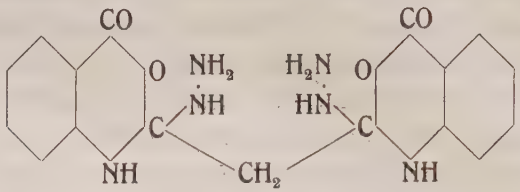
Ebenso konnte Acetyl-anthranilsäure-hydrazid nicht erhalten werden.

Die Auffassung von der Konstitution dieser zunächst entstehenden Additionsprodukte findet nun in vorliegender Arbeit eine Ergänzung in dem Verhalten des Oxalyl-bis-anthranils und des Malonyl-bis-anthranils. Auch hier addiert sich in gleicher Weise zweimal Hydrazin. Im ersten Falle entsteht 3-Bis-(3-hydrazino-3.4-dihydro-benzoxazon):

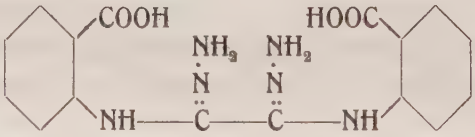


[1] J. Am. Chem. Soc. **31**, 944 (1909).

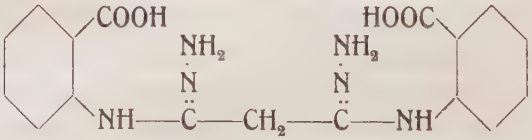
im zweiten Falle 3-Methylen-bis-(3-hydrazino-3.4-dihydro-benzoxazon):



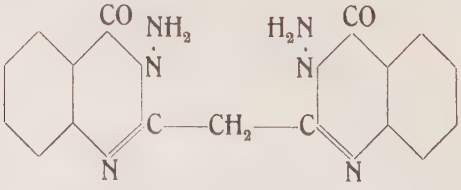
Aber die bei der Behandlung mit Alkali zunächst entstehenden Oxysäuren spalten Wasser ab und geben beim Ansäuern nicht die ursprünglichen Lactone zurück, sondern Hydrazonkarbonsäuren, nämlich Oxalyl-bis-anthranilsäure-bis-hydrazon:



beziehungsweise Malonyl-bis-anthranilsäure-bis-hydrazon:

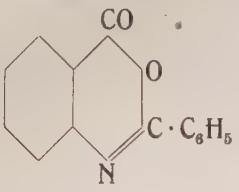


In essigsaurer Lösung geht die Malonylverbindung leicht in Methylen-2-bis-(3-amino-4-chinazolon) über:



während die Oxalylverbindung eine andere nicht einheitliche Umsetzung erleidet, die nicht näher verfolgt wurde.

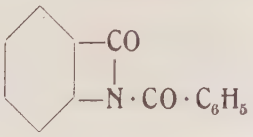
Die Bildung der primären Additionsprodukte gibt nun die Möglichkeit, eine Entscheidung bezüglich der beiden in Betracht kommenden Formeln der Acyl-anthranile zu treffen. Von der sogenannten Metoxazon-Form,



würden sich die Substanzen durch eine Addition an die Gruppe $\cdot N = C\langle_{R}$ direkt ableiten. Eine solche Reaktion ist aber bisher nicht bekannt geworden. Chinaldin in alkoholischer Lösung bleibt selbst beim längeren Kochen mit Hydrazinhydrat unangegriffen, während Benzylidenanilin in der Kälte in Benzalazin übergeht und o-Nitrobenzylidenanilin in o-Nitrobenzalhydrazon.

Auch sollte nach der Untersuchung von J. Wedel[1] über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Lactone eine dementsprechende Reaktion unter Bildung eines Säurehydrazides eher zu erwarten sein.

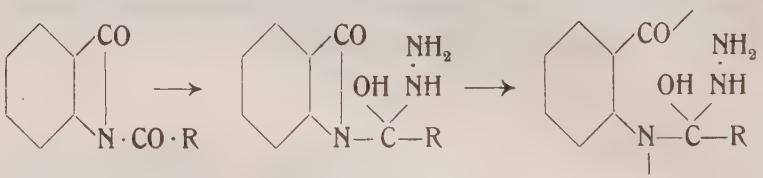
Dagegen findet die Erklärung der Bildung der Hydrazin-Additionsverbindungen keine Schwierigkeit vom Symbol



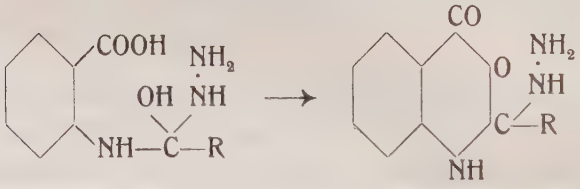
aus.

[1] Berl. Ber. **33**, 766 (1900).

Die Reaktion verläuft über das zunächst entstehende Anlagerungsprodukt (solche Substanzen sind ja sogar in einzelnen Fällen beständig[1]), worauf dann Ringöffnung und neuer Zusammenschluß erfolgt:



oder



Damit ist bewiesen, daß der viergliedrige Ring in den Acyl-anthranilen vorhanden ist, und es ergibt sich ferner aus den hier beschriebenen Tatsachen, daß alle Acyl-anthranile dieselbe Konstitution besitzen, wobei aber die Festigkeit des Viererrings starken Schwankungen unterworfen ist.

So wird Acetanthranil von verdünnter Natronlauge beim Stehen ziemlich rasch, Benzoylanthranil in etwa sieben Stunden, Malonyl-bis-anthranil in zwei bis drei Tagen gelöst; Oxalyl-bis-anthranil wird mäßig schnell in das schwer lösliche Natriumsalz der Oxalyl-bis-anthranilsäure umgewandelt.

Es sei noch hingewiesen auf das Additionsprodukt von Anthranil und Hydrazinhydrat nach Buhlman und Einhorn[2], welches schon durch verdünnte Säure wieder gespalten wird.

---

[1] Berl. Ber. **24**, 3006 (1891); Ann. Chem. **270**, 300 (1892); Berl. Ber. **28**, 66 (1895).

[2] Berl. Ber. **34**, 3791 (1901).

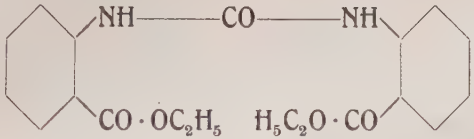
Versuch zur Darstellung weiterer Acyl-anthranile.

Es lag nahe, außer den oben beschriebenen noch andere Acylderivate des Anthranils darzustellen und ihr Verhalten gegen Essigsäureanhydrid zu prüfen.

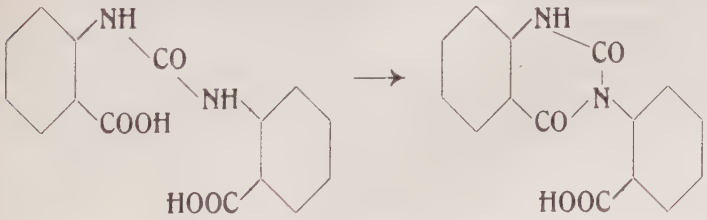
Jedoch die Bemühungen,

Carbonyl-bis-anthranilsäure

zu erhalten, waren erfolglos. Zwar gelang es, den zugehörigen Äthylester durch Einwirkung von Phosgen auf Anthranilsäure-äthylester zu gewinnen:

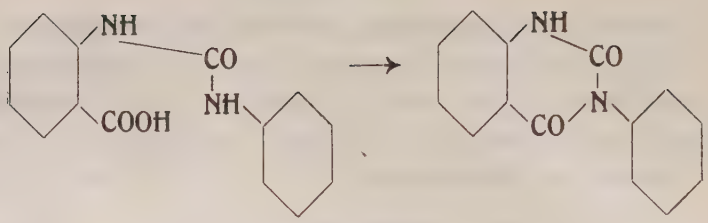


aber es zeigte sich, daß die beim Verseifen primär gebildete Säure nicht beständig ist, sondern sofort ein Molekül Wasser abspaltet. Da hierbei eine einbasische Säure entsteht, deren Ring durch Alkali nicht wieder geöffnet wird, muß eine Chinazolinbildung stattgefunden haben, entsprechend folgendem Schema:



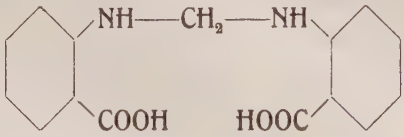
Die Substanz ist als 3-o-Carboxy-phenyl-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin aufzufassen und die Reaktion demnach analog der von C. Paal[1] beobachteten Umwandlung der o-Phenylureinbenzoesäure in 3-Phenyl-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin:

[1] Berl. Ber. **27**, 978 (1894).



Dagegen ist es möglich,

Methylendianthranilsäure

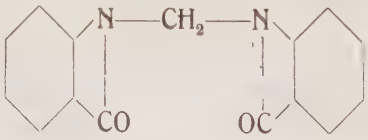


durch Kondensation von 1 Mol Formaldehyd und 2 Mol Anthranilsäure zu erhalten.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf diese Säure ist im Anschluß an die Darstellung früher von G. Heller und G. Fiesselmann[1] untersucht worden. Sie erhielten dabei neben dem sauren Natriumsalz einer di-acetylierten Methylendianthranilsäure Acetanthranilsäure. Da die Aufarbeitung unter Zusatz von Wasser erfolgte, so ließ sich erwarten, daß primär ein Anthranilderivat bei der Reaktion gebildet würde.

Bei Wiederaufnahme des Versuches mit der Absicht, ein Methylen-bis-anthranil darzustellen, zeigte sich, daß nur Acetanthranil isoliert werden konnte, welches unter Ausschluß von Wasser kristallisierte.

Ein Methylen-bis-anthranil:

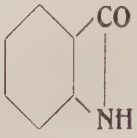


scheint nicht gebildet zu werden.

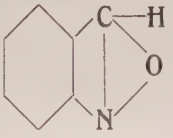
[1] Ann. Chem. **324**, 123 (1902).

Konstitution des Anthranils.

Was nun die Konstitution des Anthranils selbst anbelangt, so läßt sich nur sagen, daß sie noch nicht mit Sicherheit festgestellt worden ist. Man neigt der Ansicht zu, daß es in zwei tautomeren Formen reagieren kann, welche den Symbolen I und II[1] entsprechen:



I. Anthranilform.

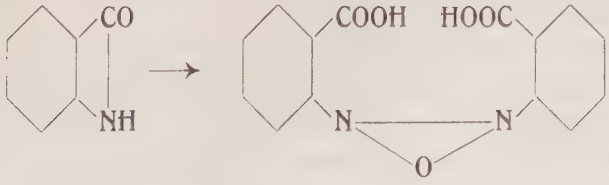


II. Anthroxanform.

Das Symbol I enthält also den viergliedrigen Ring der Acylanthranile.

Im allgemeinen verhalten sich Anthranil und Methylanthroxan (Methylanthranil) in ihren Reaktionen verschieden. Anthranil reagiert leicht mit Benzoylchlorid und Chlorkohlensäureester, Methylanthroxan dagegen nicht, was nicht gerechtfertigt erscheint, wenn man mit Bamberger annimmt, daß die nach Formel II reagierende Base sich zunächst stets aufspaltet.

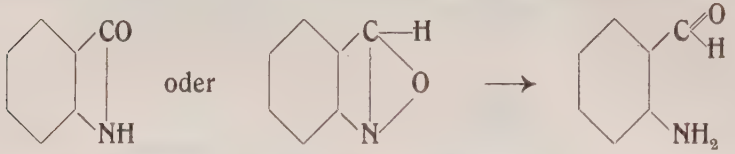
Auch bei der Oxydation der beiden Verbindungen entstehen unter gleichen Bedingungen verschiedene Produkte. Die Oxydation liefert bei Anthranil o-Azoxybenzoesäure:



[1] G. Heller, Königl. Sächs. Ges. d. Wiss. **62**, 2, 46 (1910).

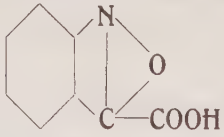
bei Methylanthroxan o-Nitrosoacetophenon:

Die Reduktion kann mit beiden Symbolen in Einklang gebracht werden; sie liefert bei Anthranil o-Amidobenzaldehyd:



bei Methylanthroxan o-Amidoacetophenon:

Als Beweis gegen die Anthroxanform kann auch folgendes dienen: Anthroxansäure,



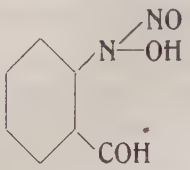
gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° nicht in der Hauptsache Anthranil, sondern Anilin, und zwar etwa 35%, während nur 0,25% Anthranil entstehen[1].

Dies ist deshalb auffallend, weil Anthranil bei der Behandlung mit Wasser im Rohr bei 150° kein Anilin liefert.

Charakteristisch unterschieden ist auch das Verhalten von Anthranil und Methylanthroxan gegen Salzsäure und festes

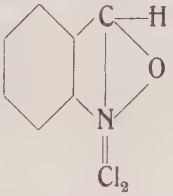
[1] J. pr. Chem. (2) **80**, 321.

Natriumnitrit, wobei die Konzentration der Säure von Einfluß ist. 23%ige Säure und Nitrit bildet bei —15° aus Anthranil im wesentlichen eine sehr unbeständige Substanz, welche nach E. Bamberger[1] als Aldehydonitrosophenylhydroxylamin

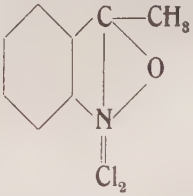


anzusehen ist, aus Methylanthroxan entstehen dagegen dieselben Verbindungen wie mit stärkerer Salzsäure und Nitrit, nur die Nebenprodukte sind der Menge nach größer.

Wesentlich anders ist das Verhalten gegen 39%ige Salzsäure und Nitrit. Hier erleiden beide Verbindungen die gleiche Reaktion, indem sich Chlor addiert, wobei folgende Verbindungen entstehen[2]



Anthroxandichlorid.



Methylanthroxandichlorid.

und ferner Diazoniumverbindungen entstehen.

Wie optische Versuche dargetan haben[3], sind die Kurven der ultravioletten Absorption von Anthranil und Methylanthroxan in 39%iger Salzsäure nahezu identisch, und dies deutet auf Identität der Struktur in diesem Falle, während sie in 23%iger Salzsäure verschieden sind, was sich im chemischen Verhalten ausdrückt und auf Tautomerie hinweist.

---

[1] Berl. Ber. **42**, 1689 (1909).
[2] Berl. Ber. **42**, 1703 (1909).
[3] J. Scheiber, Berl. Ber. **44**, 2409 (1911).

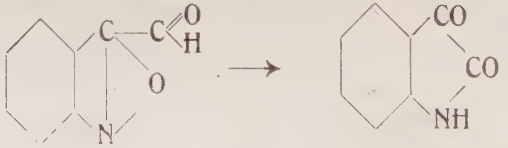
Es geht daraus hervor, daß im allgemeinen die Formel I die stabilere ist und sich nur in besonderen Fällen in die Form II umlagert.

Von zwei Homologen ist gewöhnlich die Wasserstoffverbindung die beweglichere. Die umgekehrte Feststellung in diesem Falle deutet darauf hin, daß das Anthranil sich in einem begünstigteren Zustand befindet, als das Methylanthroxan[1], denn bei Stoffen mit einer Carbazoxy-Gruppe ist der Säureamidtyp der bevorzugtere, wie schon der Verlauf der Beckmannschen Umlagerung bei solchen Stoffen beweist.

Außerdem lehren zahlreiche Beobachtungen, daß die Körper, welche die Carbonimidgruppe enthalten, das stabilere System darstellen. Durch den Ersatz von NH durch N-OH wird die Festigkeit des Moleküls erheblich vermindert, so daß Neigung zu Umlagerung ins stabilere System auftritt.

Ein gutes Beispiel dafür ist N-oxyisatin, das sich mit Alkali leicht in Anthroxansäure umlagert[2]:

Andererseits läßt sich Anthroxanaldehyd mit Alkali auf dem Wasserbad in Isatin überführen[3]:



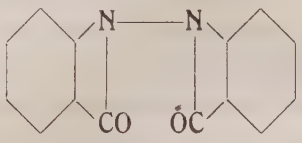
[1] G. Heller, Berl. Ber. **44**, 2418 (1911).

[2] G. Heller, Berl. Ber. **39**, 2345 (1906); vergl. A. Reissert, Berl. Ber. **41**, 3929 (1908).

[3] G. Heller, Königl. Sächs. Ges. der Wiss. **62**, 2, 56 (1910).

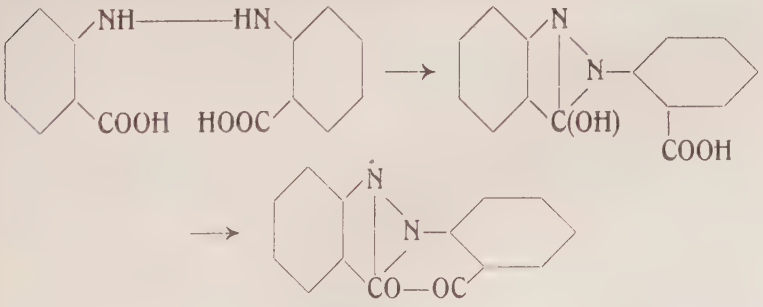
Über die Anhydrisierung der o-Hydrazobenzoesäure.

Eine zuverlässige und entscheidende Stütze erfährt diese Annahme von der Konstitution des Anthranils als Carbonimid in der Auffindung des Bisanthranils:



Es bestand nach den voraufgegangenen Versuchen die Möglichkeit, daß zwei Anthranilreste auch ohne Vermittlung eines Säurerestes sich mit einander zu einem doppelten Anhydrid mit zwei viergliedrigen Ringen vereinigen würden.

Versuche, aus der o-Hydrazobenzoesäure Wasser abzuspalten, hat Carré ausgeführt[1]; er erhielt durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid Indazolylbenzoesäurelacton, und er kommt bezüglich des Verlaufs der Reaktion zu dem Ergebnis, daß sich zuerst Oxyindazolylbenzoesäure bildet, die dann unter nochmaligem Wasserverlust in ihr Lacton übergeht:



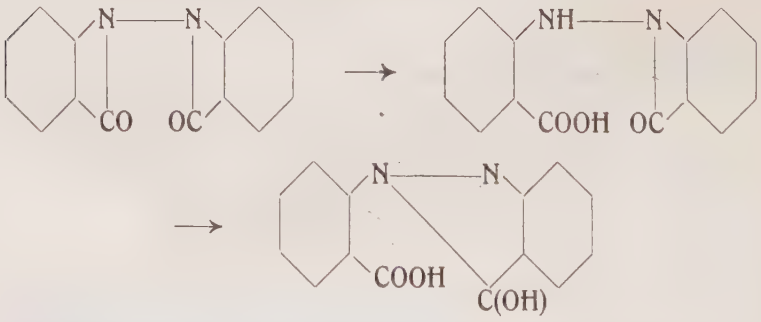
Letzteres hatte Carré[2] früher schon aus o-Azobenzaldehyd erhalten, wobei sich primär o-Hydrazobenzoesäure bilden soll.

[1] Comp. rend. **143**, 54 (1906).
[2] Comp. rend. **140**, 663 (1905).

Die Anhydrisierungsversuche wurden unter anderen Bedingungen aufgenommen, von der Erwägung ausgehend, daß durch Wasserabspaltung primär Bisanthranil der obigen Formel entstehen könnte, und es fand sich auch, daß o-Hydrazobenzoesäure unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid zwei Moleküle Wasser verliert und das gesuchte Bisanthranil liefert, welches allerdings in der Regel Indazolylbenzoesäurelacton beigemengt enthält, das sich kaum ganz vollständig abtrennen läßt.

Die gute Löslichkeit des Bisanthranils — es läßt sich sogar aus Ligroin bequem umkristallisieren — erinnert an die einfachen Acyl-anthranile, denen es auch in der Reaktionsträgheit gleicht. Durch die Stabilisierung des Anthranilringes infolge des Wegfalles des beweglichen Wasserstoffes werden die Anthranilreaktionen aufgehoben; dazu kommt noch die sehr leichte Umwandelbarkeit in die Indazolylbenzoesäure und deren Lacton beim Erwärmen und bei fast allen Reaktionen.

Durch Alkali erfolgt schon bei Zimmertemperatur allmählich Lösung und Bildung der ersteren Substanz, was vielleicht so zu erklären ist, daß zunächst ein Molekül Wasser aufgenommen wird, wobei dann die Umlagerung in Indazolylbenzoesäure erfolgt:



Hydrazobenzoesäure konnte nicht nachgewiesen werden.

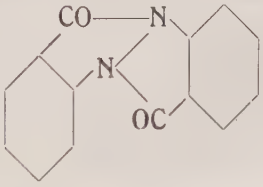
Charakteristisch ist der leichte Übergang in o-Azobenzoesäure, welche sich unter der Einwirkung von Chromsäure

in Eisessiglösung bei 60—70° innerhalb weniger Minuten quantitativ ausscheidet.

Indazolylbenzoesäure und das Lacton wurden viel schwerer oxydiert, und selbst bei hoher Temperatur schreitet die Oxydation bei gleichen Konzentrationen nie so weit fort, daß es zur Abscheidung von o-Azobenzoesäure kommt.

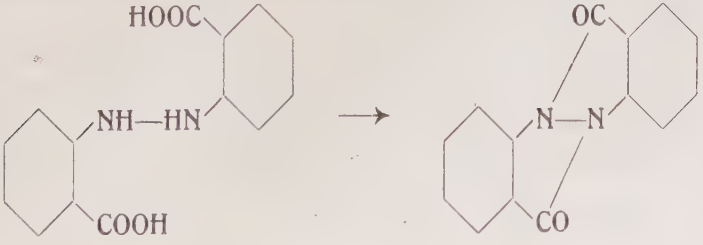
Die Möglichkeit einer kreuzweisen Verknüpfung der beiden Molekülhälften bei der Wasserabspaltung aus o-Hydrazobenzoesäure sei nur kurz erwähnt. Die Substanz:

würde durch Drehung in das Symbol:



übergehen, dem wohl eine sehr feste Fügung zuzuschreiben wäre und das andere Reaktionen zeigen müßte als Bisanthranil; denn dieses Symbol enthält einen doppelten Indazolring, welcher von Alkali nicht gelöst wird.

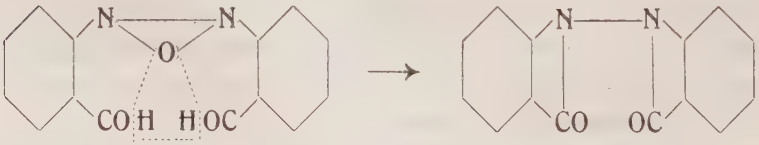
Die Entstehung eines solchen Moleküls könnte auch aus einer Hydrazobenzoesäure gedacht werden, deren eine Hälfte um 180° gedreht ist:



Für das Vorhandensein des doppelten Anthranilringes in der Substanz spricht ferner die Bildungsweise, da unter gleichen Verhältnissen auch Oxalyl- und Malonyl-bis-anthranil, sowie die einfachen Acyl-anthranile aus den zugehörigen Säuren entstehen.

Aus den Untersuchungen Bambergers[1] geht hervor, daß er das Bisanthranil schon in Händen gehabt, aber als solches nicht erkannt hat. Beim Erwärmen von 20 g o,o'-Azoxybenzaldehyd mit Eisessig erhielt er 11,3 g hellgelber, feiner Nadeln. „Diese — ein Gemisch von Indazolylbenzoesäure und ihrem Lacton — schmelzen unvollständig bei etwa 180°; ein Teil fließt zu einem klaren Tropfen zusammen, ein anderer, halbfester bleibt an der Wandung des Schmelzröhrchens haften; bei weiterem Erhitzen erstarrt die Masse wieder von oben nach unten, bis sie bei 276° ganz fest ist, und schmilzt schließlich klar bei 299—300° (Schmelzpunkt des Lactons)."

Die einfachste Beziehung des o,o'-Azoxybenzaldehyds zu Bisanthranil, wie sie durch folgenden Übergang ausgedrückt ist, berücksichtigt Bamberger nicht:



Er zieht für das Anthranil die Formel mit viergliedrigem Ring nicht in Betracht und scheint deshalb auch die Existenz des Bisanthranils nicht für möglich zu halten.

Beim Nacharbeiten der Bambergerschen Angaben über die Anhydrisierung von o,o'-Azoxybenzaldehyd mittelst Eisessig ergab sich, daß in Wirklichkeit ein Gemisch von Bisanthranil mit Indazolylbenzoesäurelacton entsteht, aus dem durch

[1] Berl. Ber. **44**, 1974 (1911).

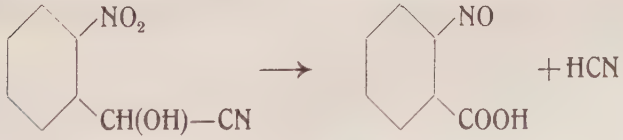
Kristallisation sich nahezu reines Bisanthranil erhalten ließ, welches die glatte Überführung in o,o'-Azobenzoesäure und alle anderen Eigenschaften der Substanz zeigte.

Als Zwischenprodukt dürfte Bisanthranil auch bei der Oxydation des o,o'-Azoxybenzaldehyds mit Chromsäure entstehen[1].

Verhalten der o-Hydrazobenzol-mono-carbonsäure gegen Essigsäureanhydrid.

Im Anschluß an die Kondensation der o-Hydrazobenzoesäure wurde auch das Verhalten der o-Hydrazobenzol-monocarbonsäure gegen Essigsäureanhydrid geprüft. Ausgegangen wurde von der o-Nitrosobenzoesäure, welche nach dem von G. Heller[2] angegebenen Verfahren aus o-Nitromandelsäurenitril leicht darstellbar ist. Bei der Bereitung größerer Mengen muß das Nitromandelsäurenitril vorsichtig unter Kühlung in alkoholisches Ammoniak eingetragen werden, da die Reaktion lebhaft wird und Aufsieden der Flüssigkeit sowie Umherschleudern des sofort abgeschiedenen Umlagerungsproduktes zur Folge haben kann.

Der Mechanismus der Reaktion ist der folgende:

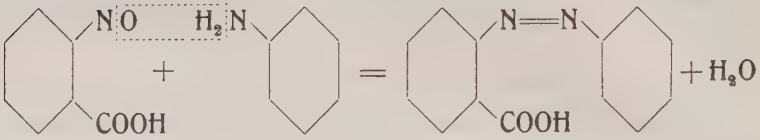


Die Darstellung der o-Azobenzol-mono-carbonsäure geschah nach Freundler[3] mit der Vereinfachung, daß das Anilin mit der Nitrosobenzoesäure nur drei Tage bei 40° in Reaktion gelassen und die aus dem Barytsalz mit Salzsäure abgeschiedene

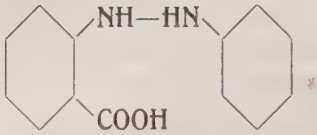
[1] Vergl. Berl. Ber. **39**, 4269 (1906).
[2] Berl. Ber. **39**, 2338 (1906); Berl. Ber. **43**, 2894 (1910).
[3] Bull. Soc. Chim. (4) **9**, 660 (1911).

Verbindung aus verdünntem Methylalkohol kristallisiert wurde, wodurch sie rein erhalten wird.

Die Umsetzung erfolgt nach dem Schema:

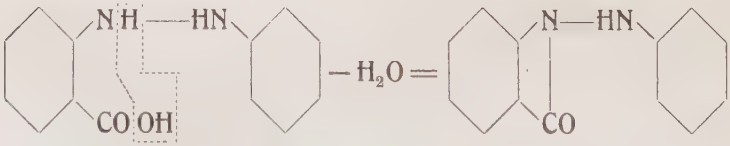


Die Reduktion dieser Säure zur o-Hydrazobenzol-monocarbonsäure:



erfolgte nach der Vorschrift von C. Paal[1]. Die erhaltene Säure wurde mit Soda von Zink befreit und durch Einfiltrieren in Essigsäure fast farblos erhalten.

Es durfte erwartet werden, daß in Analogie zur Hydrazobenzoesäure auch in diesem Falle mit Essigsäureanhydrid eine Kondensation stattfinden würde, die folgendem Schema entspräche:

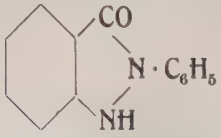


Jedoch konnte ein derartiges Anthranilderivat auch als Zwischenprodukt nicht isoliert werden.

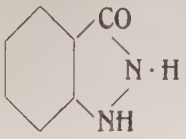
---

[1] Berl. Ber. **24**, 3061 (1891).

Es entsteht vielmehr eine Verbindung:

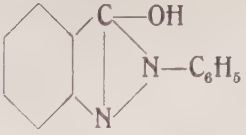


die als das Phenylderivat des von E. Fischer[1] dargestellten o-Hydrazino-benzoesäureanhydrids (3-keto-1.3-dihydroindazol)



anzusehen und als 3-Keto-2-phenyl-1.3-dihydro-indazol zu bezeichnen ist. Die Verbindung zeigt ebenso wie die Fischersche Substanz saure und basische Eigenschaften und ist in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich.

Sie ist durchaus verschieden von dem 3-Oxy-2-phenyl-indazol Freundlers[2]:



welches aus derselben o-Hydrazobenzol-mono-carbonsäure unter der Einwirkung von Pyridin und Phosphoroxychlorid entsteht, im Allgemeinen schwer löslich ist, aus Eisessig kristallisiert und bei 216° schmilzt.

Aus diesem Verhalten läßt sich der naheliegende Schluß ziehen, daß die salzbildenden Eigenschaften des 3-Keto-2-phenyl-1.3-dihydroindazols der Imidogruppe zuzuschreiben

[1] Ann. Chem. **212**, 332 (1882).
[2] Bull. Soc. Chim. (4) **9**, 735 (1911).

sind; die gleichen Verhältnisse lassen sich nicht nur auf das Hydrazinobenzoesäureanhydrid übertragen, sondern auch auf Isatin und verwandte Substanzen.

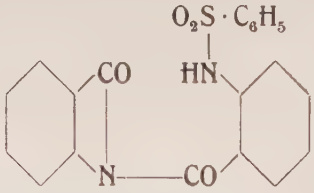
Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Anthranilsäure in Pyridinlösung.

Über die Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Anthranilsäure und Anthranil liegen bisher folgende Beobachtungen vor:

Benzolsulfoanthranilsäure entsteht nach Br. Pawlewski[1] durch Erhitzen einer Xylollösung von Anthranilsäure mit Benzolsulfochlorid, bequemer nach Schröter und Eisleb[2] durch Einwirkung in alkalischer Lösung. Durch Reaktion von Benzolsulfochlorid auf Anthranil in der Wärme bildet sich jedoch nicht das erwartete Benzolsulfoanthranil, sondern es treten zwei Moleküle Anthranil zusammen und nehmen einen Benzolsulfosäurerest auf[3].

Die entstehende Substanz, zunächst Benzolsulfodianthranil genannt, hat die wahrscheinliche Formel:

I.



und ist demnach als Benzolsulfonanthranoylanthranil zu bezeichnen.

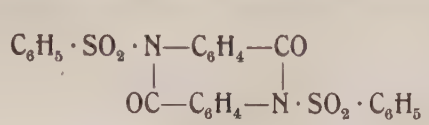
Sie ist ferner von Schroeter und Eisleb[4] auf vier verschiedene Arten erhalten worden; sie nannten sie Benzolsulfoanthranoylanthranilsäure-o-anhydrid.

---

[1] Berl. Ber. **38**, 1684 (1905).
[2] Ann. Chem. **367**, 104 (1909).
[3] G. Heller, Berl. Ber. **36**, 4184 (1903).
[4] Ann. Chem. **367**, 134 (1909).

Dieselben Autoren haben ferner Dibenzolsulfodianthranilid von der Formel:

II.



durch Erhitzen von Benzolsulfoanthranilsäurechlorid mit Pyridin bekommen.

Die monomolekulare Verbindung scheint demnach im Gegensatz zu anderen leicht erhältlichen Acyl-anthranilen[1] aus nicht kontrollierbaren Gründen keine Existenzfähigkeit oder wenigstens keine Bildungstendenz zu besitzen. Zu dieser Anschauung führt auch das Resultat des Versuches, die von G. Heller und G. Fiesselmann[2] studierte Reaktion — Benzoylchlorid auf Anthranilsäure in Pyridinlösung einwirken zu lassen, wobei Benzoylanthranil neben Benzoylanthranilsäure entsteht — auf den vorliegenden Fall zu übertragen.

Läßt man unter gleichen Bedingungen Benzolsulfochlorid auf Anthranilsäure einwirken, so entstehen zwei Ausweichformen, nämlich das erwähnte Benzolsulfonanthranoylanthranil (I) neben Dibenzolsulfodianthranilid (II). Auffallenderweise ist die Bildung der ersteren Substanz, die also die Angliederung eines zweiten Moleküls Anthranilsäure erfordert, vor der Entstehung der dimolekularen Verbindung begünstigt, denn die Menge der ersteren ist viermal größer als die der zweiten.

---

[1] Vergl. Berl. Ber. **48**, 1183 (1915).

[2] Ann. Chem. **324**, 134 (1902).

B. Experimenteller Teil.

Darstellung der Malonyl-bis-anthranilsäure.

Die Säure wurde anfangs nach dem Verfahren von W. v. Pollack[1] dargestellt. 35 g Anthranilsäure wurden mit 22 g Malonsäurediäthylester in einem oben verkorkten Fraktionierkolben im Ölbad unter gelegentlichem Umschütteln allmählich erhitzt. Gegen 130—140° verflüssigt sich der Kolbeninhalt, und bei 165—170° beginnt Alkohol in Form von Gasblasen zu entweichen. Die Temperatur wird nun konstant bei 165—170° gehalten, bis kein Alkohol mehr übergeht. Schließlich erstarrt der Kolbeninhalt zu einer etwas braun gefärbten Masse.

Nach dem Erkalten läßt sich das Reaktionsprodukt aus dem Kolben leicht durch mehrfaches Erwärmen mit absolutem Alkohol loslösen. Man saugt den Alkohol ab und wäscht mit Alkohol und Wasser nach, wobei sich im Filtrat harzige Produkte abscheiden.

Es erwies sich als notwendig, die Säure noch weiter zu reinigen. Sie wurde mit Wasser zu einem Brei aufgeschlämmt, ein Drittel ihres Gewichts kristallisiertes Natriumacetat zugegeben, längere Zeit gut verrührt und dann einige Zeit stehen gelassen. Nach dem Absaugen (Rückstand A) wurde die Säure aus dem Filtrat mit verdünnter Essigsäure abgeschieden. Sie kristallisiert in farblosen Nadeln, die bei 242° unter Aufschäumen schmelzen.

[1] Wien. Monatsh. **26**, 327 (1905).

Schlämmt man den Rückstand A mit Wasser auf, behandelt in der Wärme mit Natriumacetat und filtriert heiß, so kristallisiert ein körniges Produkt aus, das den Schmelzpunkt 235° hat. Dies Produkt gab bei der Mischprobe mit obiger Malonyl-bis-anthranilsäure (Schmelzpunkt 242°) den Schmelzpunkt 232°. Es ergibt sich daraus, daß die v. Pollacksche Malonylanthranilsäure nur zum kleinen Teile aus dieser Säure besteht.

Da die Ausbeute an reiner Malonyl-bis-anthranilsäure stets sehr gering war, wurde später ein anderes Verfahren eingeschlagen, um diese Substanz zu gewinnen.

19 g Anthranilsäure wurde in absolutem Äther gelöst und 4,8 g Malonylchlorid zugetropft, worauf sich sofort salzsaure Anthranilsäure und Malonyl-bis-anthranilsäure abschieden. Nach mehrstündigem Stehen wurde abgesogen, mit Äther ausgewaschen, trocken gesogen und die Substanzmischung mit Wasser durchgerührt — zwecks Entfernung von salzsaurer Anthranilsäure — und wieder filtriert. Die so erhaltene Säure löst sich beim Durchrühren mit viel Natriumacetat in der Kälte fast vollständig. Man filtriert, erhitzt das Filtrat und gibt Essigsäure zu, worauf sich die Malonyl-bis-anthranilsäure allmählich gut kristallinisch abscheidet. Sie bildet farblose Nadeln, die bei 246° unter Aufschäumen schmelzen. Die Ausbeute betrug 5 g.

Die Substanz ist also reiner, als die nach dem Pollackschen Verfahren erhaltene Säure.

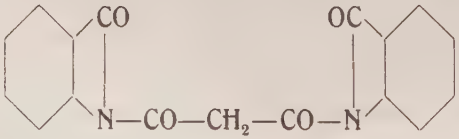
Malonyl-bis-anthranil.

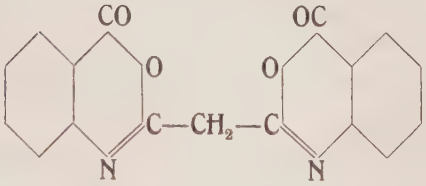
Als wasserentziehendes Mittel wurde Essigsäureanhydrid angewandt. Ein Teil der gereinigten Malonyl-bis-anthranilsäure wurde mit der 15fachen Menge Essigsäureanhydrid am Steigrohr über kleiner Flamme erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten war. Die Flüssigkeit färbt sich dabei gelb, und

beim Erkalten erfolgt Kristallisation. Bei Anwendung größerer Mengen Säure scheidet sich manchmal ein Teil des Reaktionsproduktes schon in der Hitze aus. Nach dem Erkalten wurde abgesogen, mit Essigsäureanhydrid gewaschen und aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden zum Schluß mit Äther gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet.

Man erhält die Substanz so in langen, gelben, verästelten Nadeln, die bei 239° zu sintern beginnen, sich dunkel färben und unter schwacher Gasentwicklung gegen 242° schmelzen. Die Ausbeute betrug 55% der angewandten Säure.

Dem Malonyl-bis-anthranil, welches noch unbekannt ist, kommt je nach der Konstitutionsauffassung eine der beiden Formeln zu:





Die Verbindung ist nur in Essigsäureanhydrid heiß ziemlich leicht löslich, in Eisessig, Alkohol, Benzol, Aceton dagegen schwer löslich.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird sehr langsam Wasser aufgenommen und Malonyl-bis-anthranilsäure zurückgebildet, ebenso mit heißer Sodalösung, während die Aufspaltung mit verdünnter Natronlauge sehr viel rascher erfolgt.

Das Anhydrid zeigt keine Eisenchloridreaktion.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1675 g Substanz lieferte 0,4095 g CO_2 und 0,0549 g H_2O;
0,1569 g Substanz lieferte 0,3818 g CO_2 und 0,0497 g H_2O;
0,1876 g Substanz lieferte 15,85 ccm N (23°, 738 mm).

	C		H		N
Berechnet für $C_{17}H_{10}O_4N_2$:	66,66		3,27		9,15%.
Gefunden:	66,69	66,36	3,67	3,54	9,46%.

3-Methylen-bis-(3-hydrazino-3.4-dihydro-benzoxazon).

Ein Teil feingepulvertes Malonyl-bis-anthranil wird mit der 20fachen Menge absoluten Alkohols und zwei Teilen 50%iger Hydrazinlösung längere Zeit geschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen, wobei sich die Masse in einen Brei farbloser Kristalle verwandelt. Nach dem Absaugen wurde mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 100% des angewandten Malonyl-bis-anthranils.

Es wurde versucht, die Substanz aus der 600fachen Menge vorher zum Sieden erhitzen absoluten Alkohols umzukristallisieren. Abgesehen von geringer Ausbeute erleidet die Substanz dabei auch eine Veränderung, so daß es geraten schien, sie ohne weitere Reinigung zu analysieren.

Die Verbindung zeigt gegen 170° Sinterungserscheinungen, färbt sich oberhalb 230° allmählich rotbraun, schmilzt aber bis 295° nicht.

Sie wird von verdünnter Natronlauge in der Kälte alsbald gelöst; beim Stehen scheidet sich ein violetter Farbstoff aus, der von konzentrierter Schwefelsäure karminrot aufgenommen wird.

Von verdünnter Sodalösung wird die Substanz bei etwa 60° ziemlich rasch unter Rotfärbung gelöst, von verdünntem Ammoniak nach etwa zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur.

Fehlingsche Lösung wird von der alkalischen Lösung der Substanz in der Hitze reduziert.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:
0,1704 g Substanz lieferte 0,3436 g CO_2 und 0,0792 g H_2O;
0,0758 g Substanz lieferte 15,25 ccm N (18°, 756 mm).

	C	H	N
Berechnet für $C_{17}H_{18}O_4N_6$:	55,13	4,87	22,70%.
Gefunden:	54,99	5,20	23,00%.

Malonyl-bis-anthranilsäure-bis-hydrazon.

Obwohl sich die Hydrazinverbindung mit verdünnter Natronlauge schon bei Zimmertemperatur löst, wird die Aufspaltung besser mit Sodalösung vorgenommen.

1 g wurde mit 40 g Wasser und 1 g kalzinierter Soda auf dem Wasserbade erwärmt. Die Substanz geht gegen 60—70° ziemlich schnell in Lösung, unter gleichzeitiger Abscheidung einer geringen Menge eines roten Farbstoffes. Beim Ansäuern mit verdünnter Essigsäure fällt der Farbstoff aus und wird durch Abfiltrieren entfernt. Aus dem Filtrat kristallisiert nach längerem Stehen die Säure in feinen Knollen aus.

Sie ist schwer löslich in Wasser und Benzol, mäßig schwer in Essigester, 50%iger Essigsäure und 96%igem Alkohol. Sie kristallisiert aus letzterem als schwach rötliches Kristallpulver, untermischt mit Knollen, also anscheinend in zwei stereoisomeren Formen.

Die Substanz färbt sich oberhalb 250° allmählich dunkel und schmilzt gegen 295° unter schwacher Gasentwicklung.

Verdünnte Soda löst bei Zimmertemperatur ziemlich leicht.

Fehlingsche Lösung wird von der Säure in der Hitze reduziert.

$\frac{n}{10}$ Alkali nimmt die reine Säure leicht auf, und auf Zugabe der äquivalenten Menge Säure kristallisiert die Substanz

alsbald wieder aus, während die ursprüngliche Hydrazinverbindung unter diesen Bedingungen zwar auch in Lösung geht, aber beim Ansäuern nicht sofort die Säure abscheidet, ein Zeichen, daß die Aufspaltung nicht glatt erfolgt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:
0,1535 g Substanz lieferte 0,3123 g CO_2 und 0,0568 g H_2O;
0,0702 g Substanz lieferte 14,20 ccm N (17°, 744 mm).

	C	H	N
Berechnet für $C_{17}H_{18}O_4N_6$:	55,14	4,86	22,70%.
Gefunden:	55,49	4,14	22,86%.

Die Zahlen deuten darauf hin, daß die Rotfärbung der Substanz durch Oxydation bedingt ist.

Methylen-2-bis-(3-amino-4-chinazolon).

0,5 g 3-Methylen-bis-(3-hydrazino-3.4-dihydro-benzoxazon) wurden mit 10 g 50%iger Essigsäure über freier Flamme bis zur Lösung erwärmt. Beim weiteren Erhitzen auf dem Wasserbade beginnt sich das Umlagerungsprodukt bald abzuscheiden. In mineralsaurer Lösung findet keine Chinazolinbildung statt, ebensowenig mit Alkali. Nach dem Erkalten wurde abgesogen, mit 50%iger Essigsäure und mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die Substanz ist sehr schwer löslich in Alkohol, Toluol und Aceton, leicht in Pyridin und Nitrobenzol, und wurde aus Nitrobenzol unter mäßigem Erhitzen umkristallisiert, abgesogen, mit Nitrobenzol, Alkohol und Äther gewaschen und im Trockenschrank bei 110° getrocknet.

Die Substanz bildet feine, schwach gelbliche, verfilzte Nadeln, die sich oberhalb 250° allmählich dunkel färben, aber bis 300° nicht schmelzen.

Die Substanz ist leicht in verdünnten Säuren, namentlich beim Erwärmen löslich, aber nicht in Alkali.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:
0,1130 g Substanz lieferte 0,2509 g CO_2 und 0,0457 g H_2O;
0,0627 g Substanz lieferte 13,85 ccm N (17°, 752 mm).

	C	H	N
Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2N_6$:	61,08	4,19	25,15%.
Gefunden:	60,56	4,53	25,23%.

Oxalyl-bis-anthranil.

Bogert und Gortner[1] haben diese Substanz durch Erhitzen von Oxalyl-bis-anthranilsäure mit Essigsäureanhydrid erhalten.

Die Oxalyl-bis-anthranilsäure läßt sich außer nach den in der Literatur angegebenen Methoden durch Einwirkung von Oxalylchlorid auf eine ätherische Lösung von Anthranilsäure erhalten.

Ein Teil der Säure wurde mit der 30fachen Menge Essigsäureanhydrid bis zur Lösung erwärmt. Man kann dann eventuell heiß filtrieren, und bei weiterem Kochen scheidet sich dann Oxalyl-bis-anthranil in feinen, schwach gelben Nadeln ab. Nimmt die Abscheidung nicht mehr zu, so läßt man etwas abkühlen, filtriert und wäscht mit Essigsäureanhydrid und dann mit Äther aus. Schmelzpunkt 350° (Bogert und Gortner 345°).

Dieselbe Substanz entsteht, wenn man 10,3 g Anthranilsäure in 50 g Pyridin löst und 4,8 g Oxalylchlorid unter Eiskühlung zugibt. Nach mehrstündigem Stehen wird die dickbreiige Masse mit etwa 30 ccm verdünnter Salzsäure versetzt, filtriert und mit Pyridin und verdünnter Salzsäure, dann mit Salzsäure und Wasser gewaschen und so Oxalyl-bis-anthranil in Menge von 9,5 g erhalten.

[1] J. Am. Chem. Soc. **32**, 122 (1910).

Die Verbindung ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich. Sie läßt sich wohl umkristallisieren, doch sinkt der Schmelzpunkt dabei etwas.

Die Substanz wird von verdünnter Natronlauge in der Hitze, langsam auch von Soda unter Bildung von Oxalyl-bis-anthranilsäure gelöst.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:
0,1689 g Substanz lieferte 0,4053 g CO_2 und 0,0452 g H_2O;
0,1124 g Substanz lieferte 9,25 ccm N (18,5°, 750 mm).

		C	H	N
Berechnet für	$C_{16}H_8O_4N_2$:	65,75	2,74	9,59%.
	Gefunden:	65,44	2,99	9,35%.

3-Bis-(3-hydrazino-3.4-dihydro-benzoxazon).

0,8 g fein zerriebenes Oxalyl-bis-anthranil wurden mit der 20fachen Menge absoluten Alkohols übergossen, die zwei- bis dreifache Menge Hydrazinhydrat (50%) zugegeben und $1^1/_2$ bis 2 Stunden unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade auf 40—45° erwärmt. Nachdem man bis zum anderen Tage stehen gelassen hat, wird der ausgeschiedene weiße Kristallbrei abgesogen, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet, bis die Substanz konstantes Gewicht angenommen hat.

Die Verbindung entspricht in ihrem Verhalten dem Malonylderivat, ist sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, auch von Mineralsäuren wird sie nur schwer aufgenommen.

Sie läßt sich nicht unverändert umkristallisieren und schmilzt bei 219—220° unter Aufschäumen zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit.

Die Verbindung löst sich kalt nur schwer in verdünnter Natronlauge, leicht beim Erwärmen, und reduziert Fehlingsche Lösung in der Hitze.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1687 g Substanz lieferte 0,3295 g CO_2 und 0,0728 g H_2O;
0,0855 g Substanz lieferte 17,15 ccm N (14°, 754 mm).

	C	H	N
Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4N_6$:	53,93	4,50	23,60%.
Gefunden:	53,27	4,80	23,41%.

Oxalyl-bis-anthranilsäure-bis-hydrazon.

Diese Säure wurde erhalten durch Aufspaltung der vorstehenden Hydrazinverbindung mit Alkali. 1 g der Verbindung wurde mit 40 g Wasser auf 70° erwärmt und Natronlauge tropfenweise bis zur Lösung zugegeben, wobei die Flüssigkeit sich gelb färbt. Nach dem Abkühlen und Filtrieren wird mit Essigsäure angesäuert, worauf die Substanz sich langsam nach längerem Stehen kristallinisch abscheidet. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet auf Ton und im Vakuum.

Die Substanz ist in Eisessig und Nitrobenzol ziemlich leicht, in Alkohol, Benzol und Ligroin schwer löslich, und wurde aus der 500fachen Menge zuvor erhitzten 96%igen Alkohols umkristallisiert.

Man erhält so lanzettförmige, verwachsene, schwach zitronengelbe Nadeln, die bei 177—178° unter lebhaftem Aufschäumen schmelzen und in verdünnter Sodalösung löslich sind.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1574 g Substanz lieferte 0,3088 g CO_2 und 0,0653 g H_2O;
0,0920 g Substanz lieferte 18,55 ccm N (15°, 752 mm).

	C	H	N
Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4N_6$:	53,93	4,50	23,59%.
Gefunden:	53,51	4,64	23,25%.

Chinazolinkörper aus dem 3-Bis-(3-hydrazino-3.4-dihydrobenzoxazon).

Es wurde versucht, durch Erhitzen der Verbindung mit der 50fachen Menge 50%iger Essigsäure den Chinazolinkörper analog wie bei der Malonylverbindung zu erhalten. Doch die erfolgte Umsetzung war nicht einheitlich und wurde nicht weiter verfolgt.

Carbonyl-bis-anthranilsäureäthylester.

Der zu dieser Reaktion benutzte Anthranilsäureäthylester wurde wie folgt dargestellt:

Ein Teil Anthranilsäure wurde in der 10fachen Menge absoluten Alkohols gelöst, mit der $1^1/_2$fachen Menge bei Zimmertemperatur gesättigter alkoholischer Salzsäure unter Rückfluß sechs Stunden gekocht und dann der Alkohol zur Hälfte abgedampft. Die abgekühlte Flüssigkeit wurde in 2 Teile Soda in 20 Teilen Wasser eingegossen, dreimal ausgeäthert, der Äther dreimal mit wenig Wasser durchgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Dann wurde fraktioniert, bis die niedrig siedenden Verunreinigungen abdestilliert waren, und der Ester durch Einstellen in eine Kältemischung zum Kristallisieren gebracht.

4 Mol Anthranilsäureäthylester wurden in der 10fachen Menge absoluten Äthers gelöst und 1 Mol Phosgen in Toluol zugegeben. Nach mehrstündigem Stehen wurde von dem ausgeschiedenen salzsauren Salz abfiltriert und der Äther verdunstet. Beim Stehen scheidet sich allmählich der entstandene Ester in langen Nadeln ab.

Die Verbindung ist leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Aceton und Ligroin, mäßig schwer in Äther und kristallisiert aus heißem Alkohol in langen, farblosen Nadeln, welche den Schmelzpunkt 136° zeigen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1340 g Substanz lieferte 9,30 ccm N (17°, 748 mm).

Berechnet für $C_{19}H_{20}O_5N_2$: 7,87% N.
Gefunden: 7,89% N.

0,2501 g Substanz in 13,2 g Benzol gab eine Siedepunktserhöhung von 0,138°.

0,3385 g Substanz in 13,2 g Benzol gab eine Siedepunktserhöhung von 0,192°.

Molekulargewicht: Berechnet: 356.
Gefunden: 357, 347.

3-o-Carboxy-phenyl-2.4-diketo-tetrahydrochinazolin.

1,8 g des Carbonyl-bis-anthranilsäureesters wurden unter Erwärmen in absolutem Alkohol gelöst, 0,8 g Ätzkali in wenig Wasser gelöst zugegeben und eine Viertelstunde unter Rückfluß gekocht. Nach Zusatz von Wasser wurde der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft und Salzsäure bis zur sauren Reaktion zugefügt. Die Säure fällt als farbloser Niederschlag aus, der abgesogen, mit Wasser gewaschen, auf Ton und im Vakuum getrocknet wurde.

Die Substanz ist mäßig leicht löslich in heißem Eisessig, Alkohol, Aceton, schwer in Essigester, sehr schwer in Wasser und Benzol.

Aus Eisessig kristallisiert sie in kurzen, farblosen Stäbchen, die bei 292—293° unter Aufschäumen schmelzen. Dabei findet keine einfache Kohlensäure-Abspaltung statt. Die Schmelze wird zwar mit Alkohol kristallinisch, doch entsteht kein Phenyl-diketo-tetra-hydrochinazolin.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1990 g Substanz lieferte 0,4643 g CO_2 und 0,0655 g H_2O;
0,2167 g Substanz lieferte 0,5050 g CO_2 und 0,0710 g H_2O;
0,1463 g Substanz lieferte 12,65 ccm N (17°, 752 mm).

	C	H	N
Berechnet für $C_{15}H_{10}O_4N_2$:	63,83	3,55	9,93%.
Gefunden:	63,63; 63,55	3,68; 3,67	9,88%.

0,1521 g Substanz verbrauchten 5,5 ccm $\frac{n}{10}$ Natronlauge.

Molekulargewicht: Berechnet: 282.
Gefunden: 276.

Nach viertelstündigem Erhitzen mit Natronlauge auf dem Wasserbade und Titration in der Hitze zeigte sich keine Änderung.

Ebenso wird die Substanz nach dem Erhitzen mit der 20fachen Menge Wasser und Soda auf dem Wasserbade durch Ansäuern mit Essigsäure unverändert wiedererhalten.

Auch durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird die Verbindung nicht angegriffen und scheidet sich auf Zugabe von Wasser in glitzernden Kristallen wieder ab.

Acetanthranil.

2 g aus Aceton kristallisierte Methylendianthranilsäure wurden mit 10 g Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und dann im Vakuumexsikkator neben Ätzkali der Verdunstung überlassen. Der kristallinische Rückstand wurde mit wenig gekühltem Methylal angerührt und abgesogen.

Die in fast allen Lösungsmitteln sehr leicht lösliche Substanz kristallisierte aus absolutem Äther nach Zusatz von Ligroin und Abkühlung in Nadelbüscheln, welche den Schmelz-

punkt und charakteristischen Geruch des Acetanthranils zeigten und in Acetanthranilsäure überführbar waren.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2054 g Substanz lieferte 0,5036 g CO_2 und 0,0747 g H_2O;
0,1102 g Substanz lieferte 8,3 ccm N (18°, 756 mm).

	C	H	N
Berechnet für $C_9H_7O_2N$:	67,08	4,35	8.70%.
Gefunden:	66,86	4,07	8,61%.

Darstellung von o-Hydrazobenzoesäure.

5 g o-Nitrobenzoesäure wurden mit 5 g Wasser versetzt und soviel 7%ige Natronlauge zugegeben, bis auf dem Wasserbade Lösung eintrat. Nach Zugabe von 5 g Ätznatron in 10 g Wasser wurde auf dem Wasserbade erhitzt und allmählich Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen, so daß die Reaktionsmasse im Sieden bleibt. Das Ende der Reduktion ist erreicht, sobald die Lösung farblos geworden ist. Nach dem Verdünnen und Abkühlen wird auf einem gehärteten Filter in 20 g 50%ige Essigsäure, die etwas erwärmt ist, einfiltriert. Die abgeschiedene, schwach gelbliche o-Hydrazobenzoesäure wird abgesogen und mit Wasser gewaschen.

Sie muß von Zinksalz befreit werden, mit dem sie verunreinigt ist. Dies geschieht am besten, indem man mit Wasser aufschlämmt und eine halbe bis eine Stunde auf dem Wasserbade mit kalzinierter Soda erhitzt. Dabei muß öfters umgerührt und auf alkalische Reaktion geprüft werden. Um Oxydation zu vermeiden, wurde eine Messerspitze Zinkstaub zugegeben. Nach dem Erkalten wurde in überschüssige 50%ige Essigsäure einfiltriert, die ausgeschiedene reine Säure abgesogen, mit Wasser gewaschen und auf Ton und im Vakuum sorgfältig bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Säure läßt sich aus der 10fachen Menge 96%igen Alkohols zwar kristallisiert erhalten, doch erleidet sie dabei eine geringe Oxydation, und sie wurde daher ohne Kristallisation weiter verarbeitet.

Kondensation mit Essigsäureanhydrid. Bisanthranil.

Ein Teil der trockenen, feingepulverten Säure wurde mit der $3^1/_2$fachen Menge Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade bis zur Lösung und noch eine halbe Stunde erwärmt. Beim Einstellen in Eis kristallisiert das Reaktionsprodukt aus.

Man saugt das Bisanthranil ab, wäscht mit wenig gekühltem Essigsäureanhydrid und dann mit kaltem Äther nach und trocknet im Vakuum. Die Ausbeute betrug 10—15% der angewandten Säure. Etwas größer, bis etwa 30%, ist die Ausbeute, aber auch weniger rein, wenn man fünf Minuten mit Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt.

Das abfiltrierte Bisanthranil ist zuweilen rein, besonders — allerdings mit geringerer Ausbeute — wenn man das Erhitzen früher unterbricht, enthält aber meist etwas durch Umlagerung entstandenes Indazolylbenzoesäurelacton. Reines oder nahezu reines Material gewinnt man am bequemsten durch Lösen in Chloroform und Zusatz von Ligroin und darauf durch Kristallisation aus viel heißem Ligroin allein.

Man erhält die Substanz auf diese Weise in farblosen, verfilzten Nadeln, die bei 180—181° schmelzen, bei weiterem Erhitzen allmählich wieder fest werden und schließlich den Schmelzpunkt 295° (unkorr.) des Indazolylbenzoesäurelactons zeigen.

Bei weniger reinen Präparaten kommt man in der Regel noch zum Ziele, wenn man mit der 20fachen Menge Aceton erwärmt, vom ungelösten Lacton abfiltriert und in Eis kühlt, oder die Substanz durch gelindes Erwärmen mit Äther in

Lösung bringt, filtriert und mit dem 2—3fachen Volumen Ligroin versetzt. Eine darauf folgende Kristallisation aus Ligroin, wobei wieder etwas Lacton zurückbleibt, fördert die Reinigung. Solche Präparate zeigen die richtige Zusammensetzung, doch liegt der Schmelzpunkt meist bei 177—178°.

Auch die reine Substanz scheint sich bei gewöhnlicher Temperatur allmählich umzuwandeln. Ein Präparat vom Schmelzpunkt 180—181° schmolz nach vierzehn Tagen von 178,5—180,5°, und nach drei Monaten begann es allmählich bei 170° zu sintern und schmolz bis auf geringe Mengen bei 179—180°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1864 g Substanz lieferte 0,4857 g CO_2 und 0,0600 g H_2O;
0,1750 g Substanz lieferte 0,4557 g CO_2 und 0,0549 g H_2O;
0,1505 g Substanz lieferte 15,15 ccm N (14°, 756 mm);
0,1629 g Substanz lieferte 17,05 ccm N (17°, 744 mm).

	C		H		N		
Berechnet für $C_{14}H_8O_2N_2$:	71,19		3,39		11,86		%.
Gefunden:	71,08	71,02	3,60	3,51	11,72	11,83	%.

0,1805 g Substanz gab in 12,1 g Benzol 0,165° Siedepunktserhöhung;

0,2610 g Substanz gab in 12,1 g Benzol 0,224° Siedepunktserhöhung.

Molekulargewicht: Berechnet: 236.
Gefunden: 235, 250.

Die Verbindung wird von organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen und auch von der 80fachen Menge Ligroin in der Hitze gelöst. Natronlauge hydrolysiert in der Kälte allmählich, schneller beim Erwärmen unter Gelbfärbung und Bildung von Indazolylbenzoesäure.

Wird die Lösung in heißem Eisessig mit einigen Tropfen Wasser versetzt und eine Stunde unter Rückfluß gekocht, so

scheidet sich in der Hitze allmählich Indazolylbenzoesäurelacton ab, welches keine sodalösliche Substanz enthält und den richtigen Schmelzpunkt zeigt.

Die Lösung des Bisanthranils in Eisessig wird von Zinkstaub und salzsaurer Zinnchlorürlösung im wesentlichen nicht angegriffen, ebenso auch von Natriumnitrit, erst allmählich tritt im zweiten Falle Umlagerung in das Indazolylbenzoesäurelacton ein.

Versetzt man 0,2 g Bisanthranil in 3 g Eisessig gelöst bei ca. 60° mit 0,065 g CrO_3, welches in ein paar Tropfen Wasser gelöst wurde, so erstarrt die Flüssigkeit alsbald zu einem Kristallbrei von o-Azobenzoesäure, welche nach der Kristallisation aus Toluol den Schmelzpunkt 237° zeigte.

Beim gleichen Versuch mit Indazolylbenzoesäure ging die Substanz zwar in Lösung, es schied sich aber keine Azobenzoesäure ab, auch nicht nach Erhitzen auf dem kochenden Wasserbade oder bis zum Sieden. Auch die Oxydation des Indazolylbenzoesäurelactons verläuft nicht glatt.

Der Nachweis, daß Azobenzoesäure gebildet war, gelang erst nach Eingießen der Flüssigkeit in Wasser und Umkristallisation des abgeschiedenen Körpers aus Toluol.

Beim Nacharbeiten der Darstellung von o-Azoxybenzaldehyd nach Bamberger[1] aus reinem o-Azoxybenzaldehyddiäthylacetal kristallisierte die essigsaure Lösung regelmäßig $1^1/_2$—2 Minuten nach Zugabe der Salzsäure, und der Azoxybenzaldehyd schied sich ziemlich vollständig aus, so daß eine weitere Zugabe von Wasser nicht nötig war. Der Aldehyd läßt sich auch durch Lösen in kaltem Chloroform und Zugabe von Ligroin um-

[1] Berl. Ber. **44**, 1970 (1911).

kristallisieren. Man wäscht mit einer Mischung aus Chloroform und Petroläther und zuletzt mit reinem Petroläther aus.

Beim weiteren Arbeitsgang wurde der Aldehyd mit Eisessig langsam auf 40° und 55° erwärmt, worauf nach erfolgter Lösung die Temperatur auf 70—80° stieg. Man hält die Temperatur 2 Minuten bei 60—65° und stellt in kaltes Wasser zur Kristallisation.

Das Gemisch von Bisanthranil und Indazolylbenzoesäurelacton wurde wie oben beschrieben aus der 20fachen Menge Aceton und dann aus Ligroin umkristallisiert, und so farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 176—177° erhalten.

Bei der Mischprobe mit reinem Bisanthranil stieg der Schmelzpunkt an.

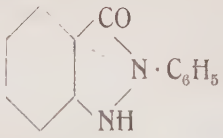
Die Substanz zeigte ferner alle Eigenschaften des Präparates aus o-Hydrazobenzoesäure, auch die glatte Überführbarkeit in o-Azobenzoesäure.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1609 g Substanz lieferte 0,4184 g CO_2 und 0,0507 g H_2O.

	C	H
Berechnet für $C_{14}H_8O_2N_2$:	71,19	3,39%.
Gefunden:	70,92	3,53%.

3-Keto-2-phenyl-1.3-dihydroindazol.



Als Ausgangsmaterial diente o-Nitrobenzaldehyd. 50 g der Substanz wurden mit 50 g Wasser auf dem Wasserbade auf etwa 50° erwärmt und Natriumbisulfitlösung (auf 70 g trockenes Bisulfit 140 g Wasser) langsam zugegeben, bis nach Zusatz

von 100—110 g der Bisulfitlösung klare Lösung eintrat. Dann wurde der Rest der Bisulfitlösung zugefügt und zur Kristallisation in Eis gestellt.

Der farblose Brei wurde unter Wasserkühlung allmählich mit 30 g Cyankalium in 60 g Wasser versetzt, worauf Lösung und rasche Ausscheidung des Nitrils in farblosen Kristallen erfolgt. Es wurde mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Chloroform unter Ligroinzusatz gereinigt.

30 g des Nitrils wurden in 120 g bei Zimmertemperatur bereiteten alkoholischen Ammoniaks gelöst. Die klare grüne Lösung erwärmt sich bald, und man stellt dann in Wasser. Bei größeren Mengen geht man jedoch sicherer, das Nitril in das alkoholische Ammoniak unter Kühlung einzutragen, damit nicht Übersieden und Fortschleudern der Reaktionsmasse stattfindet.

Nach Beendigung der Umsetzung kühlt man in kaltem Wasser und rührt um, bis sich das Ammoniumsalz der Nitrosobenzoesäure abgeschieden hat.

Nach zwölfstündigem Stehen wurde abgesogen, in Wasser gelöst und die Nitrosobenzoesäure mit konzentrierter Salzsäure ausgefällt. Nach Umkristallisation aus heißem Eisessig zeigte die Säure die von E. Fischer[1] angegebenen Eigenschaften.

Bei der Darstellung der o-Azobenzol-mono-carbonsäure wurde folgendermaßen verfahren: 21,6 g Anilin wurden in 90,6 g Eisessig gelöst und nach Abkühlung 17 g feingepulverte o-Nitrosobenzoesäure zugefügt. Nach öfterem Umschütteln erwärmt sich die Reaktionsmasse etwas und färbt sich dunkel. Die Umsetzung ist größtenteils beendet, wenn man unter häufigem Umschütteln drei Tage in Wasser von 40° stehen läßt. Dann filtriert man in die fünffache Menge Wasser ein, schüttelt dreimal mit Äther aus, wäscht den Äther zweimal

[1] Berl. Ber. **29**, 2064 (1896).

mit wenig verdünnter Salzsäure und Wasser und erschöpft mit viel Barytwasser. Aus der wässerigen Lösung des Bariumsalzes der Azobenzol-mono-carbonsäure fällt die freie Säure auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure aus. Sie besitzt nach der Kristallisation aus verdünntem Methylalkohol genügende Reinheit.

Die Reduktion zur Hydrazobenzol-mono-carbonsäure geschieht in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure. Die dunkle Lösung wird unter Selbsterwärmung fast farblos. Nach Filtration wird die Säure mit Wasser ausgefällt.

Sie enthält Zinksalz, welches entfernt wurde, indem die Säure mit Wasser und Soda unter Zugabe von etwas Zinkstaub eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Beim Einfiltrieren in 50%ige Essigsäure fällt dann die o-Hydrazobenzol-mono-carbonsäure nahezu farblos aus und besitzt für die Kondensation genügende Reinheit.

2 g o-Hydrazobenzol-mono-carbonsäure wurden mit 8 g Essigsäureanhydrid auf freier Flamme bis zur Lösung und dann noch fünf Minuten zum gelinden Sieden erhitzt. Nach Abkühlung wurde der auskristallisierte Körper abgesogen, mit gekühltem Essigsäureanhydrid und mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0,7 g.

Die Verbindung ist leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton, Essigester, mäßig leicht in Chloroform und Benzol, schwer in Äther, Ligroin und Wasser und kristallisiert aus Benzol in eisschollenförmigen Gebilden, aus Aceton und Ligroin oder Essigester und Ligroin in farblosen Nadeln und Stäbchen. Sie beginnt sich gegen 190° zu schwärzen und sintert oberhalb 200° zusammen.

Sie ist leicht löslich in verdünnter Natronlauge, beim Erwärmen auch in Soda und wird davon nicht verändert. Bei halbstündigem Erhitzen mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade findet geringe Harzbildung statt. Nach dem Ab-

kühlen wurde mit wenig Tierkohle geschüttelt, und beim Ansäuern der filtrierten Flüssigkeit schied sich unveränderte Substanz ab, die nach Umkristallisation aus Benzol rein war.

Beim Erwärmen mit 23%iger Salzsäure geht die Verbindung in Lösung, und beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz in langen Nadeln ab, welche mit Wasser dissoziieren.

Ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen reduziert, Fehlingsche Lösung aber auch beim Kochen nicht.

Das Fischersche Hydrazinobenzoesäureanhydrid[1] wird durch Fehlingsche Lösung ebenfalls nicht, durch ammoniakalische Silberlösung dagegen bereits in der Kälte zersetzt.

Erwärmt man mit Essigsäureanhydrid nur schwach bis zur Lösung, so kristallisiert dieselbe Substanz aus; beim längeren Kochen mit Essigsäureanhydrid resultiert ein leicht lösliches, teilweise kristallinisches Produkt, welches nicht näher untersucht wurde.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1952 g Substanz lieferte 0,5332 g CO_2 und 0,0827 g H_2O;
0,1378 g Substanz lieferte 16,05 ccm N (17°, 746 mm).

	C	H	N
Berechnet für $C_{13}H_{10}ON_2$:	74,29	4.76	13,33%.
Gefunden:	74,50	4,74	13,20%.

Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Anthranilsäure in Pyridinlösung.

6,85 g Anthranilsäure wurden in 35 g Pyridin gelöst und in einer Kältemischung gekühlt; 10 g Benzolsulfochlorid wurden langsam unter Umschütteln zugetropft und das Reaktionsprodukt eine Stunde in Eis und bis zum nächsten Tage bei

[1] Berl. Ber. **13**, 682 (1880).

Zimmertemperatur stehen gelassen. Danach wurde mit etwas Wasser und 10 ccm verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, eine halbe Stunde stehen gelassen und abgesogen (Filtrat A).

Der trockene Rückstand von 3,8 g wurde mit der 60fachen Menge absoluten Alkohols unter Rückfluß eine Viertelstunde gekocht und dann heiß filtriert. Es schieden sich aus der Lösung beim Erkalten voluminöse farblose Flocken von Benzolsulfonanthranoylanthranil aus, die nach dem Abfiltrieren auf Ton und auf dem Wasserbade getrocknet wurden. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig schmolz die Substanz bei 210—211° und erwies sich bei der Mischprobe als identisch mit einem Vergleichspräparat.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1026 g Substanz lieferte 6,55 ccm N.

Berechnet für $C_{20}H_{14}O_4N_2S$: 7,41% N

Gefunden: 7,56% N.

Der Rückstand der Alkoholbehandlung wird am besten zur Entfernung des noch vorhandenen Benzolsulfonanthranoylanthranils mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt und filtriert (Filtrat B), wodurch diese Substanz zu Benzolsulfodianthranilsäure aufgespalten wird[1], welche als solche aus dem Filtrat B auf Zusatz von verdünnter Salzsäure ausfiel und nach Reinigung aus absolutem Alkohol durch den Schmelzpunkt identifiziert wurde.

Der in Natronlauge unlösliche Körper — Dibenzolsulfodianthranilid — wurde nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen durch dreimalige Umkristallisation aus Benzol und Eisessig gereinigt und zeigte den Schmelzpunkt 263° und die anderen Eigenschaften des zum Vergleich nach Schröter dargestellten Dibenzolsulfodianthranilids.

[1] Schröter und Eisleb, Ann. Chem. **367**, 137 (1909).

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1324 g Substanz lieferte 6,00 ccm N.

Berechnet für $C_{26}H_{18}O_6N_2S_2$: 5,41 % N
Gefunden: 5,28 % N.

Aus dem Filtrat A schieden sich bei weiterem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure noch 0,3 g des Gemisches der beiden erwähnten Substanzen ab, neben Benzolsulfoanthranilsäure, die durch Sodalösung abgetrennt wurde und nach Kristallisation aus 80%igem Alkohol und 50%iger Essigsäure rein war.

II. Zur Kenntnis des Oxindols.

A. Theoretischer Teil.

Für die Beurteilung der Konstitution der Salze von Isatin und verwandten Substanzen ist in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten[1] auf die Arbeiten A. v. Baeyers hingewiesen worden, aus denen sich ergibt, daß die Fähigkeit, violette oder blaue Alkalisalze zu bilden, nur dann erhalten bleibt, wenn der Sauerstoff der α-Ketogruppe, also der dem N benachbarten, durch einen zweiwertigen Rest ersetzt ist, nicht aber, wenn der Ersatz am β-Kohlenstoff vor sich gegangen ist.

Man kann hier anführen, daß die α-Derivate meist intensiver farbig sind, als die β-Verbindungen. Dem blauen α-Indogenid (Indigo) stellt sich das rote β-Indogenid (Indirubin) und dem dunkelroten α-Isatinphenylhydrazon[2] das gelbe β-Derivat, dem gelbbraunen α-Isatinanilid[3] das goldgelbe β-Derivat an die Seite; in anderen Fällen sind die Unterschiede allerdings bei den freien Verbindungen nicht ausgeprägt, aber dann vielfach noch bei den Salzen, und bei diesen dürfte der Unterschied der Nüancen auf dieselbe Ursache zurückzuführen sein.

Alle Salze, die sich von Isatin und ähnlichen Substanzen oder deren α-Derivaten ableiten, sind stärker farbig, als die Salze von β-Derivaten, und zwar meist violett und blau, wie das Isatinsalz selbst, weil die α-Derivate dem Isatin in der

---

[1] Ruhemann, J. Am. Chem. Soc. **95**, 986 (1909); Mumm und Münchmeyer, Berl. Ber. **43**, 3345 (1910); v. Braun, Berl. Ber. **46**, 3042, 3250 (1913).

[2] Berl. Ber. **40**, 1298 (1907).

[3] Pummerer, Berl. Ber. **44**, 339 (1911).

Regel in der Farbtiefe entsprechen und infolgedessen auch bei der Salzbildung.

Die Salze der β-Derivate sind in der Regel gelb bis rot.

Eine o-chinoide Umlagerung braucht also in diesen Fällen nicht notwendig stattzufinden.

Um weiteres Material zur Beurteilung der Sachlage zu finden wurde geprüft, wie sich Oxindol bei der Salzbildung verhalte; diese erfolgte zwar analog wie beim Isatin, doch zeigte das erhaltene Präparat so wenig glatte Reaktionen, daß sich nichts Bestimmtes daraus ersehen läßt.

Da die o-Nitrophenylessigsäure jetzt in guter Reinheit käuflich ist, wurde zur Darstellung des Oxindols auf die Angabe von v. Baeyer[1] zurückgegriffen, welcher das Gemisch der isomeren Nitrophenylessigsäuren mit Zinn und Salzsäure reduzierte. Bequemer ist es, Ferrosulfat und Ammoniak zu nehmen, welche sehr schnell einwirken. Die abfiltrierte Lösung liefert nach dem Ansäuern und Eindampfen das Oxindol.

Als gelegentlich mit Eisenvitriol und Natronlauge reduziert wurde, ergab sich, daß die Reduktion auffallenderweise nicht so weit verläuft, sondern in der Hauptsache o-Azoxyphenylessigsäure liefert, welche schon von Reißert[2] erhalten worden war, neben wenig Oxindol.

Bei der Darstellung des Oxindolnatriums[3] wurde keine Violettfärbung wahrgenommen — die allerdings in diesem

---

[1] Berl. Ber. **11**, 582 (1878).

[2] Berl. Ber. **41**, 3924 (1908).

[3] Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxindol in Benzol ist schon von Wheeler Oxindolnatrium erhalten worden (J. Am. Chem. Soc. **23**, 465). Außerdem erwähnt v. Baeyer, daß Oxindol mit Kali eine kristallisierte Verbindung gibt und beschreibt ein Silbersalz.

Falle wohl kaum zu erwarten wäre — es schied sich vielmehr sofort das farblose Salz aus.

Auffallenderweise enthält dasselbe, wie die Analysen verschiedener Präparate ergaben, ein Molekül Wasser. Da die Darstellung ohne besondere Vorsichtsmaßregeln erfolgte, muß offenbar dabei Feuchtigkeit aufgenommen werden, denn das Resultat war das gleiche, als der käufliche absolute Alkohol noch weiter getrocknet wurde.

Übrigens kristallisiert das Dioxindolnatrium, welches v. Baeyer und Knop[1] analysiert haben, mit zwei Molekülen Wasser.

Das Oxindolnatrium ließ sich nicht in glatter Weise in Reaktion bringen. Beim Erhitzen desselben mit Jodmethyl im Rohr auf 100° bildete sich ein öliges Produkt, welches beim Auskochen mit Wasser nur Spuren einer Kristallisation lieferte. Auch das durch Eintragen des Natriumsalzes in Silbernitratlösung erhaltene Silbersalz gab nach dem Trocknen und Behandeln mit Jodmethyl keine kristallisierbaren Produkte.

Dagegen wurde bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das in Benzol verteilte Oxindolnatrium Umsetzung erzielt. Das Salz geht in Lösung, und es erfolgt Erwärmung. Das gebildete Kochsalz wird zunächst kolloidal in Lösung gehalten und kristallisiert erst nach ein bis zwei Tagen aus.

Bei einer einzigen Darstellung, die jedoch nicht wiedererhalten werden konnte, waren dem abfiltrierten Salz Kristalle in geringer Menge beigemischt, die, nach dem Auswaschen des Kochsalzes, aus Benzol kristallisiert werden konnten, auch in heißem Alkohol, Aceton und Essigester leicht löslich waren und deren Schmelzpunkt bei 192° lag.

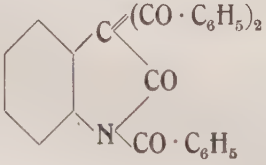
Bei allen späteren Darstellungen wurde eine andere Verbindung aus der Benzolmutterlauge in geringer Menge, aber

[1] Ann. Chem. **140**, 15 (1866).

mit Sicherheit erhalten, welche eine anormale Zusammensetzung besaß und durch Eintritt von drei Benzoylresten gebildet war.

Da dieser Körper nur etwa 10% des angewandten Oxindols ausmacht, so ist es nicht angängig, aus seiner Bildung einen Rückschluß auf die Konstitution des Natriumsalzes zu machen.

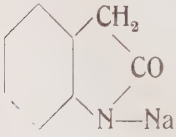
Als wahrscheinlichste Formulierung ergäbe sich die folgende des Tribenzoyloxindols:

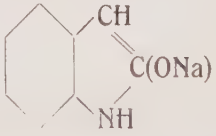


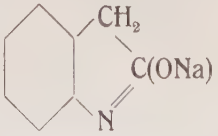
Der Eintritt der beiden Acylreste in die Methylengruppe kann nicht besonders auffallen, da sie ähnliche Funktionen zeigt, wie beispielsweise diejenigen des tautomeren Phloroglucins, des Triketohexamethylens, welches in eine Hexaacylverbindung übergeführt werden kann[1].

Aus der Benzolmutterlauge konnten weitere kristallisierbare Produkte nicht erhalten werden.

Es können somit drei Formeln für das Oxindolnatrium in Frage kommen:







Von diesen besitzt die erste die größte Wahrscheinlichkeit, da nur sie ungezwungen die Bildung des Tribenzoyloxindols erklärt.

[1] Berl. Ber. **42**, 2738, 2740 (1909).

B. Experimenteller Teil.

Oxindol.

Die Reduktion der o-Nitrophenylessigsäure erfolgte in der Art, daß die heiße ammoniakalische Lösung der Säure in eine mit Ammoniak übersättigte heiße Lösung von Eisenvitriol eingegossen wurde, wobei auf 181 Teile Säure 1550 Teile Eisenvitriol angewandt wurden.

Die blauschwarze Fällung von Eisenoxydul geht sofort in rotbraunes Eisenoxyd über; man erhitzt einige Zeit, bis die Rotfärung nicht mehr zunimmt, saugt ab und wäscht gut aus. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und eingedampft.

Nach dem Erkalten scheidet sich das Oxindol in Nadeln ab, die aus viel Ligroin umkristallisiert wurden und den richtigen Schmelzpunkt von 126° zeigten.

Es wurde die Beobachtung gemacht, daß Oxindol oberhalb 110° merklich sublimiert.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1796 g Substanz lieferte 0,4744 g CO_2 und 0,0856 g H_2O.

	C	H
Berechnet für C_8H_7ON:	72,18	5,26%
Gefunden:	72,04	5,33%.

Oxindolnatrium.

1,3 g trockenes Oxindol wurde in 6 g absolutem Alkohol gelöst und Natriumalkoholat, bereitet aus 0,2 g Natrium und 4 g absolutem Alkohol, zugegeben. Das Salz scheidet sich

sofort als feiner, farbloser Kristallbrei aus, der abgesogen und mit Alkohol und Äther gewaschen wurde.

Die Verbindung löst sich in Wasser und heißem Alkohol.

Beim Stehen der wässerigen Lösung erfolgt Dissoziation unter Ausscheidung von Oxindol, welches nach der Beobachtung von v. Baeyer auch der alkoholischen Lösung durch Äther entzogen werden kann.

Zur Analyse dienten Präparate verschiedener Darstellung:
0,1988 g Substanz lieferte 0,4032 g CO_2 und 0,0825 g H_2O;
0,1338 g Substanz lieferte 9,20 ccm N (19°, 754 mm);
0,1489 g Substanz lieferte 0,0604 g Na_2SO_4.

	C	H	N	Na
Berechnet für $C_8H_6ONNa + H_2O$:	55,48	4,62	8,09	13,29%.
Gefunden:	55,31	4,64	7,80	13,13%.

Benzoylierung des Oxindolnatriums. Tribenzoyloxindol.

1 g Oxindolnatrium wurde mit der vierfachen Menge Benzol verrührt und Benzoylchlorid in geringem Überschuß (1 g) zugegeben. Unter Erwärmung und Gelbfärbung der Flüssigkeit findet alsbald Umsetzung statt. Ist die Kristallisation des Kochsalzes nach mehreren Tagen beendet, so wird abgesogen, mit Benzol gewaschen und nach dem Trocknen mit Wasser.

Der einmal erhaltene Rückstand kristallisierte aus Benzol und bildete Nadeln vom Schmelzpunkt 192°, die in heißem Alkohol, Aceton und Essigester leicht löslich waren.

Für die Darstellung des zweiten Reaktionsproduktes erwies es sich als vorteilhaft, das Gemisch von Benzol und Benzoylchlorid (es waren 2 Moleküle verwandt) auf 40° zu erwärmen; im übrigen wurde wie vorhin verfahren.

Die Substanz bleibt in Benzol gelöst. Nach mehreren Tagen wurde filtriert und die Benzolschicht zunächst 24 Stunden

mit verdünnter Natronlauge stehen gelassen, dann abgehoben, mit Wasser gewaschen, etwas eingedampft und in einem kleinen Kölbchen, welches mit Papier bedeckt war, stehen gelassen. Allmählich erfolgt dann die Kristallisation. Die Ausbeute beträgt 15—20% des Oxindolnatriums.

Die Substanz ist mäßig schwer mit schwach gelber Farbe löslich in heißem Alkohol und Äther, leicht in heißem Benzol, Aceton und Essigester. Aus Benzol erhält man auf Zugabe von Ligroin schwach gelbe, büschelig vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 172—173°; sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit lebhaft gelber Farbe.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:
0,1180 g Substanz lieferte 0,3382 g CO_2 und 0,0480 g H_2O;
0,0805 g Substanz lieferte 2,25 ccm N (19°, 756 mm).

	C	H	N
Berechnet für $C_{29}H_{19}O_4N$:	78,20	4,27	3,15%.
Gefunden:	78,17	4,55	3,18%.

o-Azoxyphenylessigsäure.

Zu 16 g Ätznatron, in 108 g Wasser gelöst, wurden 5,4 g o-Nitrophenylessigsäure gegeben und bis zur Lösung erwärmt. Nach dem Abkühlen wurden unter Umrühren eine Lösung von 47 g Eisenvitriol in 230 g Wasser zugefügt und auf dem Wasserbade auf etwa 50—60° erwärmt, wobei die anfangs schwarze Fällung bald eine rotbraune Farbe annimmt. Nachdem die Farbe konstant geworden ist, wird auf einer großen Nutsche abgesogen und mit Wasser nachgewaschen.

Auf Zusatz von Essigsäure scheidet sich aus dem Filtrat beim Stehen die o-Azoxyphenylessigsäure ab. Sie wird aus Alkohol in schwach gelbstichigen Nadeln erhalten, welche die Eigenschaften zeigen, die Reißert angegeben hat (Schmelzpunkt 250—251°).

Aus dem Filtrat schied sich nach dem Eindampfen wenig unreines Oxindol aus.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:
0,1784 g Substanz lieferte 0,3965 g CO_2 und 0,0720 g H_2O;
0,1492 g Substanz lieferte 11,45 ccm N (17°, 752 mm).

	C	H	N
Berechnet für $C_{16}H_{14}O_5N_2$:	61,10	4,49	8,93%
Gefunden:	60,62	4,52	8,77%.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind kurz folgende:

I. Teil.

1. Oxalyl-bis-anthranil und das noch unbekannte Malonyl-bis-anthranil wurden dargestellt.

2. Diese beiden Anhydride addieren Hydrazin, und die Additionsprodukte gehen bei der Behandlung mit Alkali in Hydrazoncarbonsäuren über.

3. Im Zusammenhange mit der Tatsache, daß das entsprechende Hydrazinderivat des Benzoylanthranils ein Lacton ist, welches mit heißem Alkali den Ring öffnet und beim Ansäuern wieder schließt, ist damit der Beweis geführt, daß die Acyl-anthranile den viergliedrigen Ring besitzen.

4. Der aus Phosgen und Anthranilsäureester entstehende Karbonyl-bis-anthranilsäureäthylester liefert beim Verseifen nicht die entsprechende Säure, sondern es bildet sich ein Chinazolinkörper (3-o-Carboxy-phenyl-2.4-diketo-tetrahydro-chinazolin).

5. Aus Methylendianthranilsäure entsteht bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid das monomolekulare Acet-anthranil.

6. Die Annahme, daß das Anthranil selbst ebenfalls den viergliedrigen Ring besitzt, wird gestützt durch die Auffindung des Bisanthranils, welches durch Kondensation von o-Hydrazobenzoesäure mit Essigsäureanhydrid entsteht.

7. Bei der Kondensation der o-Hydrazobenzol-monocarbonsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht kein Anthranilderivat, sondern es bildet sich eine Indazolverbindung (3-Keto-2-phenyl-1.3-dihydroindazol).

8. Bei der Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Anthranilsäure in Pyridinlösung erhält man Benzolsulfonanthranoylanthranil neben wenig Dibenzosulfodianthranilid.

II. Teil.

1. Oxindolnatrium wurde durch Einwirkung von Natriumäthylat auf alkoholische Oxindollösung dargestellt. Es enthält ein Molekül Wasser. Oxindol selbst wird am bequemsten aus o-Nitrophenylessigsäure mit Ammoniak und Eisenvitriol erhalten.

2. Das Salz erwies sich als sehr reaktionsträge. Nur mit Benzoylchlorid trat Umsetzung ein unter Bildung von Tribenzoyloxindol.

3. Damit wird es wahrscheinlich, daß das Oxindolnatrium ein N-Salz ist.

4. Reduziert man die o-Nitrophenylessigsäure mit Eisenvitriol in natronalkalischer Lösung, so geht die Reduktion im Wesentlichen nur bis zur o-Azoxyphenylessigsäure.

Lebenslauf.

Ich wurde geboren am 8. Oktober 1888 zu Hamburg und bin evangelischer Konfession. Ich besuchte zunächst die Realschule zu Hamburg-Eilbeck. Nach dem Einjährig-Freiwilligen-Examen war ich vier Jahre in Hamburger Exportfirmen als Lehrling und Gehülfe tätig. Ostern 1908 trat ich in die Obersekunda der Oberrealschule zu Hamburg-St. Georg ein und verließ die Schule Ostern 1911 nach bestandenem Abiturientenexamen. Danach bezog ich drei Semester die Universität München, zwei Semester die Universität Heidelberg, um Chemie zu studieren. Seit Anfang des Wintersemesters 1913/14 arbeite ich im Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Hermann Heine.